第 51 卷 第 11 期 金属学报 Vol.51 No.11
2015 年 11 月 第1306-1314页 ACTA METALLURGICA SINICA Nov. 2015 pp.1306-1314

ZG06Cr13Ni4Mo马氏体不锈钢中TRIP效应的同步辐射高能X射线原位研究*

张盛华 王 培 李殿中 李依依

(中国科学院金属研究所材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

摘 要 利用自制的小型拉伸装置对淬火+回火热处理后的ZG06Cr13Ni4Mo马氏体不锈钢试样进行单轴拉伸变形, 使用同步辐射高能X射线衍射技术对钢中逆变奥氏体力学稳定性和相变诱导塑性(transformation induced plastic, TRIP)进行原位研究. 结果表明, 随着拉伸应力的增加, 逆变奥氏体衍射峰积分强度逐渐减弱, 逆变奥氏体在变形过程中逐步发生了形变诱导马氏体相变. 利用Rietveld全谱精修拟合方法对不同应力状态下的逆变奥氏体相分数进行定量分析, 发现逆变奥氏体的形变诱导马氏体相变开始于材料的宏观弹性阶段, 并持续至整个塑性变形阶段. 通过比较分析不同热处理工艺下逆变奥氏体的形变诱导相变过程和材料的加工硬化行为发现, 逆变奥氏体的形变诱导相变的出现增加了马氏体基体的位错密度, 导致材料加工硬化指数的提高, 有效提高了材料的塑性.

关键词 马氏体不锈钢, 同步辐射高能X射线, 逆变奥氏体, 力学稳定性, 相变诱导塑性, 加工硬化指数

中图法分类号 TG142.1 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)11-1306-09

INVESTIGATION OF TRIP EFFECT IN ZG06Cr13Ni4Mo MARTENSITIC STAINLESS STEEL BY IN SITU SYNCHROTRON HIGH ENERGY X-RAY DIFFRACTION

ZHANG Shenghua, WANG Pei, LI Dianzhong, LI Yiyi

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: WANG Pei, associate professor, Tel: (024)83970106, E-mail: pwang@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51201167)

Manuscript received 2015-01-19, in revised form 2015-04-02

ABSTRACT After quenching and proper intercritical tempering, ZG06Cr13Ni4Mo martensitic stainless steel is composed of tempered martensite matrix and reversed austenite. The deformation induced martensitic transformation of reversed austenite occurring during the deformation results in the transformation induced plasticity (TRIP) effect, which is beneficial to the mechanical properties of this steel. However, studies on the TRIP effect of reversed austenite are limited to description of phenomenon and mechanism behind is not clear. In order to reveal the mechanical stability and transformation induced plasticity of the reversed austenite during tension test in tempered ZG06Cr13Ni4Mo steel, a custom-built mini tensile instrument has been designed and installed on Shanghai Synchrotron Radiation Facility to conduct the in situ synchrotron high energy X-ray diffraction (SHXRD) experiment during the uniaxial tension. Three samples, which were tempered at 620 ℃ with different holding times and cooling rates in order to obtain different volume fraction of reversed austenite, were used to investigate the relationship between the deformation induced martensitic transformation and work hardening behavior. The integral intensity

*国家自然科学基金资助项目51201167
收到初稿日期: 2015-01-19, 收到修改稿日期: 2015-04-02
作者简介: 张盛华, 男, 1984年生, 博士生
DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00057

and the full width at half maximum of diffraction peaks of the reversed austenite and tempered martensitic matrix under different engineering stress were recorded. The gradual decrease in the integral diffraction intensity of reversed austenite with increase in tensile stress indicates that the reversed austenite has been induced to transform into martensite during the tension deformation. Furthermore, the volume fraction of reversed austenite during tension was quantitatively calculated by fitting the whole diffraction spectra of reversed austenite and tempered martensitic matrix with the Rietveld refinement method. The evolution of the reversed austenite fraction indicates that the deformation induced martensitic transformation initiates at the macro-elastic stage and through the whole deformation, which is different to the retained austenite in TRIP steel. Meanwhile, the work hardening exponents of three samples with different volume fraction of reversed austenite have been compared. It is found that the deformation induced martensitic transformation of reversed austenite increases the dislocation density of martensitic matrix and results in the increase in the work-hardening exponent during the plastic deformation, which enhances the ductility of ZG06Cr13Ni4Mo martensitic stainless steel.

KEY WORDS martensitic stainless steel, synchrotron high energy X-ray diffraction, reversed austenite, mechanical stability, transformation induced plasticity, work-hardening exponent

ZG06Cr13Ni4Mo马氏体不锈钢具备优良的强度、塑韧性、焊接性及抗腐蚀性能, 被广泛应用于水轮机组件、阀体、核电站压力容器及海上钻进平台中[1~3]. 经淬火加合理的两相区回火热处理后, 该马氏体不锈钢具有良好的强度和塑韧性匹配[4]. 其中, 淬火处理的目的在于获取组织结构均匀的马氏体, 两相区回火的目的在于软化马氏体, 并产生能够稳定存在至室温乃至更低温度的细小弥散分布的逆变奥氏体. 研究人员[2,5]发现, 逆变奥氏体的出现能改善材料的塑韧性, 并推测在变形过程中逆变奥氏体会发生形变诱导相变从而产生相变诱导塑性(TRIP)效应. 遗憾的是, 目前关于ZG06Cr13Ni4Mo马氏体不锈钢中逆变奥氏体的相变诱导塑性的研究仅局限于对现象的描述, 缺乏对其相变机制和相变诱导塑性作用机制的研究. Bilmes等[5]和Song等[6]定量检测了断裂前后断口附近奥氏体含量, 从奥氏体含量的变化推测形变诱导相变改善了材料的塑韧性能; Wang等[7]离线分析了不同形变量下逆变奥氏体含量的变化, 结合加工硬化率变化曲线证明了TRIP效应的存在. 虽然这些研究对解释逆变奥氏体的形变诱导相变对材料性能的影响具有一定的帮助, 但由于变形过程的离线研究存在卸载等因素, 迫使材料经历了循环加载和多次加工硬化, 导致对实验现象的表征缺少原位实时的特征, 难以准确地将逆变奥氏体的相变和材料强韧性变化关联起来.

由于传统实验手段的局限性, 难于实现对逆变奥氏体形变诱导相变的原位研究和精确定量计算. 同步辐射衍射技术的出现为精确研究亚稳奥氏体的相变行为提供了一个崭新的手段. 同步辐射X射线衍射技术具有高能量、高分辨率等优点, 可有效探测出材料内部真实的物相结构信息, 同时, 由于其衍射信号的采集速率远高于普通实验室X射线衍射, 因此可以实现边加载边采集衍射信号的原位实验. Offerman等[8]利用同步辐射成功观测钢的相变过程. 随后同步辐射技术被应用到观察Si-Mn型TRIP钢形变过程中应力应变分布和亚稳奥氏体的相变行为上[9~13]. 相关研究观测到形变过程中材料各组成相间的应力应变不均匀分布, 在相尺度上研究了各组成相的本构关系、亚稳奥氏体的相变过程及其相互关系, 表明借助同步辐射高能X射线衍射技术, 能够实时观测到材料变形过程中不同应力状态下的物相结构变化信息和亚稳奥氏体的形变诱导马氏体相变行为, 从而可以准确分析材料性能与相变之间的关系.

本研究利用同步辐射高能X射线衍射技术对ZG06Cr13Ni4Mo马氏体不锈钢中逆变奥氏体的机械稳定性进行原位观察, 定量分析逆变奥氏体在变形过程中的体积分数变化情况, 结合逆变奥氏体的相变特征比较分析单轴拉伸过程中材料的加工硬化行为, 研究形变诱导相变产生的相变诱导塑性对材料强韧性匹配的影响机制.

1　实验方法

实验所用材料为ZG06Cr13Ni4Mo马氏体不锈钢, 其化学成分(质量分数, %)为: C 0.04, Si 0.28, Mn 0.75, P 0.019, S 0.008, Cr 12.7, Ni 4.1, Mo 0.53, Fe余量. 将实验钢铸造后首先进行1150 ℃的高温扩散退火, 而后进行1050 ℃保温1 h的淬火处理, 得到100%的马氏体组织. 鉴于该钢在两相区温度620 ℃进行回火处理后的逆变奥氏体体积分数最高[14], 因此对该钢分别进行620 ℃保温1 h水冷(试

样1)、620 ℃保温1 h (试样2)和2 h (试样3)空冷回火处理, 得到3种热处理状态样品. 热处理后, 将样品机加工成43 mm×14 mm×0.5 mm的板状拉伸试样, 拉伸试样经机械磨抛表面后使用质量分数为33%高氯酸酒精溶液进行电解抛光, 去除试样表面应力层, 通过D/Max2500PC型Cu靶X射线衍射仪(XRD)测量上述3种试样中的逆变奥氏体体积分数分别为2.1%, 9.3%和13.5%. 由于试样1的逆变奥氏体含量太低, 可近似将试样1看成全马氏体组织, 试样2和3中逆变奥氏体含量较高, 使用同步辐射原位X射线衍射研究逆变奥氏体在拉伸过程中的形变诱导相变及其对材料性能的影响.

原位单轴拉伸实验在自制的螺旋杆传动加载装置上进行. 该装置包含加载器和控制器2个部件, 如图1所示, 可以设定不同的应变速率对样品进行加载变形, 同时输出应力位移曲线, 应变速率为0.001 s^{-1}. 另外, 由于同步辐射入射X射线光束位置固定不变, 而试样在拉伸变形过程中会在拉伸方向上发生伸长, 导致拉伸过程中X射线照射到试样上的位置(试样平行段中心位置)发生变化. 为确保被X射线照射的试样区域不变, 在导轨部件上设计了反向导轨, 对试样中心的偏移位置提供位移补偿, 使试样照射区域始终与光束相对位置保持不变, 保证衍射信号来自试样同一区域. 小型拉伸装置装配在同步辐射六圆衍射仪的样品台上, 可实现围绕着3个方向转动, 方便衍射仪能够采集拉伸试样各个方向的衍射信息, 如图2所示. 其中, ND表示拉伸试样的表面法向, TD表示拉伸试样的横向, LD拉伸试样的拉伸方向. 为确保能够捕捉到不同变形阶段中的相变特征, 拉伸实验采取应力控制的方式进行, 即将试样加载至设定应力值, 保持应力不变, 采集X射线衍射信号, 信号采集完毕后继续加载至下一设定应力值. 根据试样的抗拉强度和屈服强度, 采集衍射信号的加载应力设定为0, 200, 350, 500, 650, 700, 750 和770 MPa.

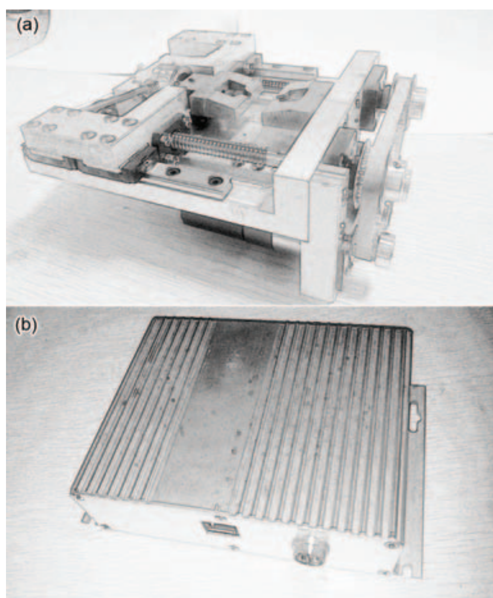


图1 自制小型拉伸装置部件图

Fig.1 The loader (a) and controller (b) of the custom-built mini tensile instrument

同步辐射高能X射线原位实验在上海同步辐射光源BL14B光线站完成, X射线能量为10 keV, 波长为0.12396 nm, 光斑半径为0.5 mm. 采用反射式同步辐射X射线衍射技术, 采集样品表面ND的衍射信息, 其示意图如图3所示. 样品沿着LD变形至不同的应力状态, 当加载应力达到设定值后, 载荷保持恒定, 衍射仪完成对该状态下物相的检测. 在检测过程中, 试样会绕着TD在2θ衍射角33°~77°范围内连续旋转, 采集逆变奥氏体$(111)_\gamma$, $(200)_\gamma$, $(220)_\gamma$, $(311)_\gamma$, 马氏体$(110)_{\alpha'}$, $(200)_{\alpha'}$, $(211)_{\alpha'}$和$(220)_{\alpha'}$的衍射峰信号.

由于该材料存在一定的择优取向现象, 在XRD

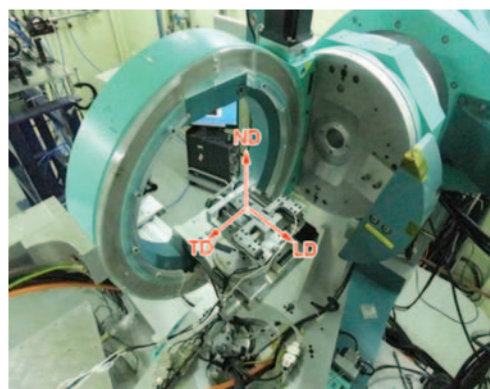


图2 小型拉伸装置在同步辐射衍射仪上的装配图

Fig.2 The installation of custom-built mini tensile instrument on diffraction instrument rotated along the normal direction (ND), transverse direction (TD) and loading direction (LD) of tension sample

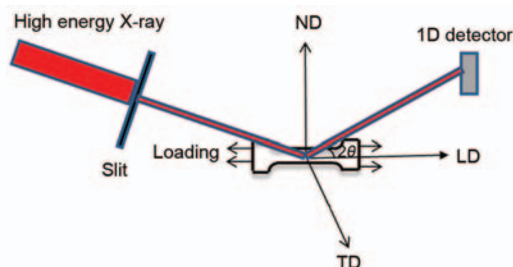


图3 同步辐射高能X射线衍射原位检测示意图

Fig.3 Schematic of the in situ synchrotron high energy X-ray diffraction experiment (θ—Bragg diffraction angle)

衍射下物相的衍射峰强度和体积分数之间的对应关系严重失真. 在这种情况下采用测定钢中残余奥氏体的常规方法, 比如国家标准GB8362-1987等, 显然已不能获得准确结果. 考虑到Rietveld全谱精修拟合方法能够针对材料的择优取向结构进行有效的结构精修[15~17], 本研究利用Maud软件[18]对两相进行Rietveld全谱精修拟合, 并且对物相进行定量计算, 以获取逆变奥氏体在形变过程中的体积分数变化曲线. 在精修拟合过程中, 拟合度(goodness of fit)小于1.5, 这意味着精修后的模型可靠性高, 拟合得到的逆变奥氏体相分数具有高准确性.

2 实验结果与分析

2.1 逆变奥氏体衍射峰积分强度在拉伸变形时的动态变化

图4所示为试样2和3在变形前后的一维同步辐射高能XRD谱. 可见, 逆变奥氏体和马氏体在变形前后均发生了变化, 而且变形后逆变奥氏体衍射峰几乎完全消失, 表明大部分逆变奥氏体经变形后转变成马氏体. 为了观察逆变奥氏体在不同应力状态下的动态变化, 图5给出了经Rietveld精修拟合的试样2中逆变奥氏体$(111)_\gamma$, $(200)_\gamma$, $(220)_\gamma$和$(311)_\gamma$ 4个衍射峰积分强度在不同应力状态下的变化情况. 可以看出, 在工程应力小于500 MPa时, 每个逆变奥氏体衍射峰的积分强度均未发生明显变化, 而当工程应力大于500 MPa后, 衍射峰积分强度随应力的增加逐渐减弱至消失, 如图5虚线标示. 尽管图5b中$(200)_\gamma$衍射峰积分强度在应力为750 MPa时突然变大, 但由于其积分强度变化的绝对值很低, 不会对计算结果产生影响, 这意味着试样2中逆变奥氏体很有可能从工程应力达到500 MPa时开始失稳, 逐渐发生形变诱导马氏体相变. 相比较下, 试样3中逆变奥氏体各晶面族衍射峰的积分强度均在工程应力达到350 MPa后开始减弱, 如图6虚线标示, 这意味着与试样2相比, 试样3中逆变奥氏体在较低的应力状态下发生了形变诱导马氏体相变. 为进一步量化逆变奥氏体在形变过程中的相变行为, 需要对这些逆变奥氏体衍射峰和马氏体衍射峰进行精修拟合后的相分数定量分析.

2.2 逆变奥氏体的形变诱导马氏体相变

利用Maud软件对试样2和3在不同应力状态下采集的逆变奥氏体$(111)_\gamma$, $(200)_\gamma$, $(220)_\gamma$, $(311)_\gamma$和马氏体$(110)_{\alpha'}$, $(200)_{\alpha'}$, $(211)_{\alpha'}$, $(220)_{\alpha'}$衍射峰进行Riet-

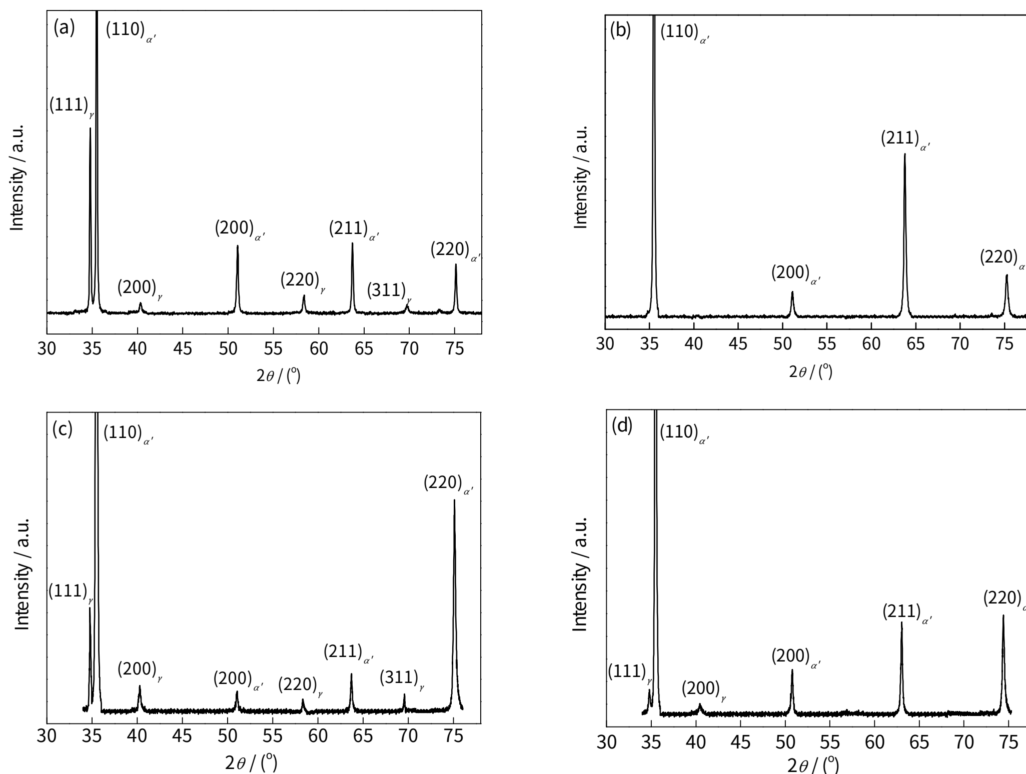


图4 试样2和3的同步辐射高能XRD谱

Fig.4 Synchrotron high energy XRD spectra of sample 2 (a, b) and sample 3 (c, d) before (a, c) and after (b, d) deformation (Sample 2 and 3 are tempered at 620 ℃ for 1 and 2 h and then air cooled, respectively)

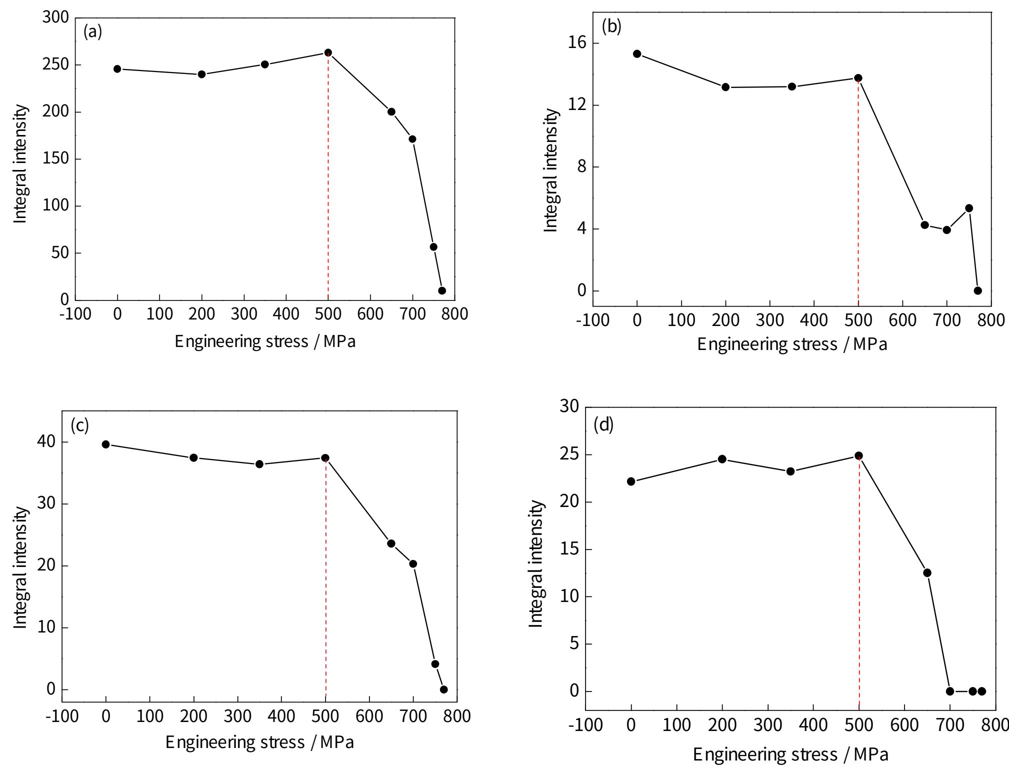


图 5 试样 2 中逆变奥氏体各个衍射峰积分强度在不同应力状态下的变化

Fig.5 Variations of integral diffraction intensity of (111)$_\gamma$ (a), (200)$_\gamma$ (b), (220)$_\gamma$ (c) and (311)$_\gamma$ (d) of reversed austenite in sample 2 with different engineering stresses

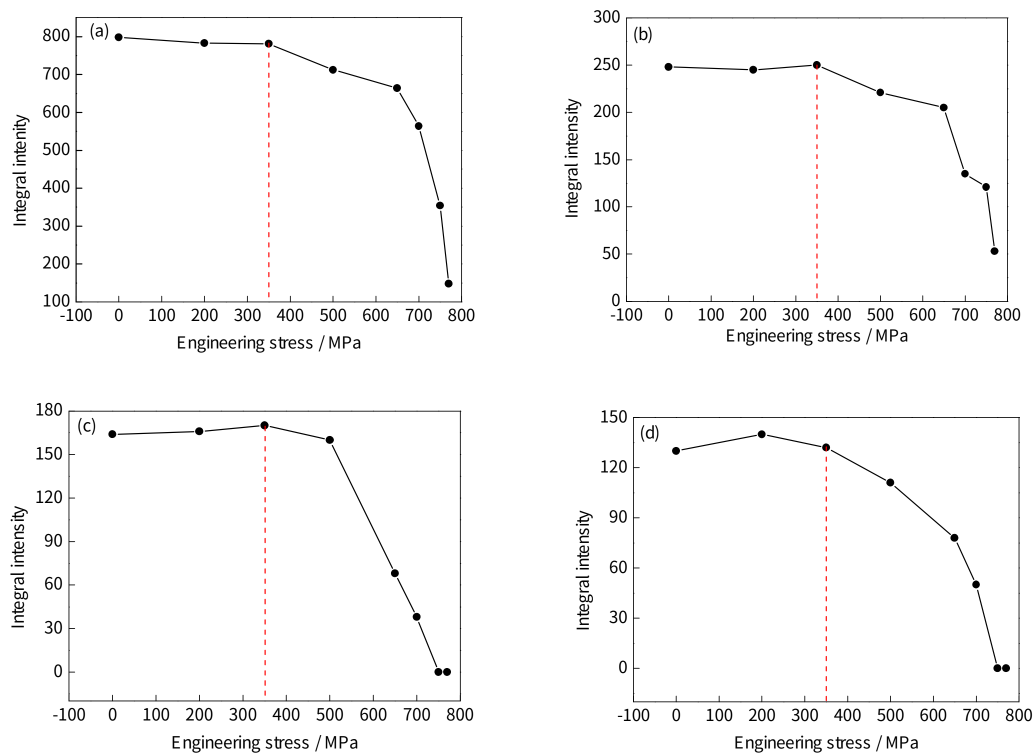


图 6 试样 3 中逆变奥氏体各个衍射峰积分强度在不同应力状态下的变化

Fig.6 Variations of integral diffraction intensity of (111)$_\gamma$ (a), (200)$_\gamma$ (b), (220)$_\gamma$ (c) and (311)$_\gamma$ (d) of reversed austenite in sample 3 with different engineering stresses

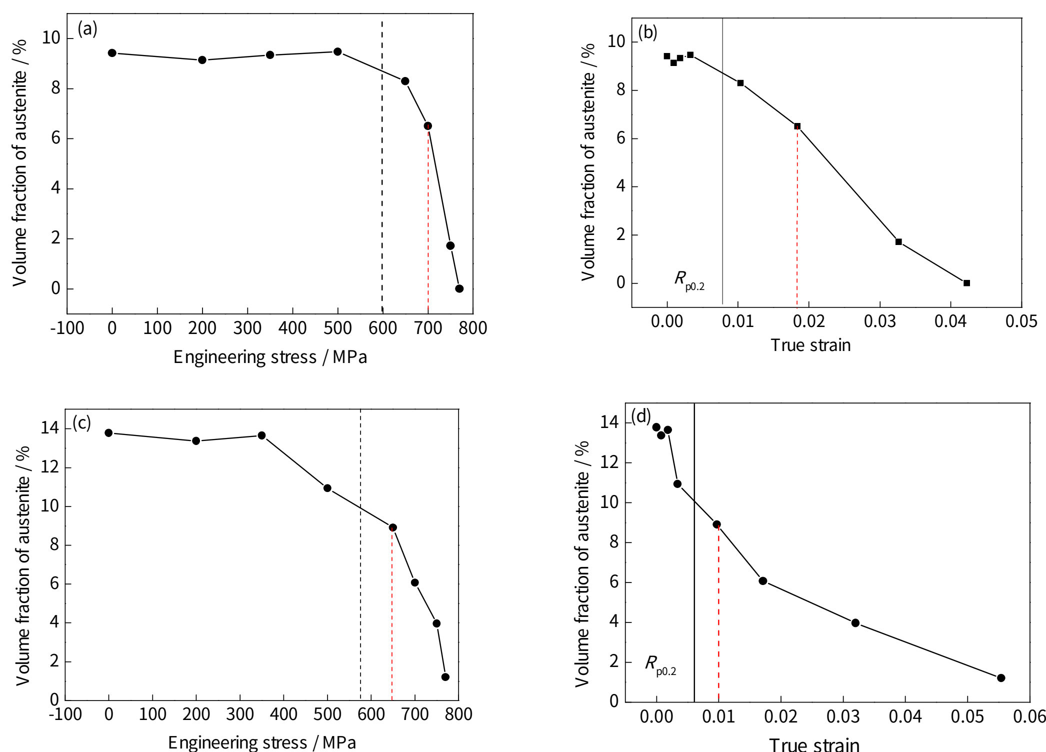


图7 试样2和3在变形中时逆变奥氏体相体积分数变化

Fig.7 Variations of volume fraction of reversed austenite in sample 2 (a, b) and sample 3 (c, d) under different engineering stresses (a, c) and true strains (b, d)

veld全谱精修后的定量分析, 其结果如图7所示. 试样2中逆变奥氏体含量在工程应力达到500 MPa时开始下降, 试样3中逆变奥氏体含量在工程应力达到350 MPa时开始下降, 该特征应力值分别与图5和6所示的逆变奥氏体衍射峰积分强度开始下降的应力值相吻合, 说明逆变奥氏体在外界载荷超过一定值后, 获得了足够的相变驱动力, 被诱导发生了马氏体相变. 由于试样2和3的屈服强度分别为600和580 MPa, 所以从宏观尺度上看, 2者逆变奥氏体的形变诱导马氏体相变均开始于材料的弹性变形阶段. 值得注意的是, 这一相变特征与其他含有亚稳奥氏体相的多相结构材料中形变诱导相变发生在宏观塑性变形阶段的特征不同. 以Si-Mn型TIRP钢为例[19], 其显微组织为铁素体-贝氏体基体上弥散分布着亚稳奥氏体, 在变形过程中铁素体往往先发生屈服, 使材料进入宏观塑性变形阶段, 大量塑性变形驱使亚稳奥氏体向马氏体发生转变, 从而使得形变诱导相变发生在材料的宏观塑性变形阶段. 出现这种差别的原因有: (1) ZG06Cr13Ni4Mo马氏体不锈钢的含C量仅0.04%, 而Si-Mn型TIRP钢中C含量通常可达到0.1%以上. C作为最主要的奥氏体稳定化元素, 其较低的含量直接导致了逆变奥氏体的稳定性降低[20]; (2) Si-Mn型TIRP钢中存在2种奥氏体, 一种奥氏体分布在铁素体三叉晶界上, 另一种奥氏体则分布在贝氏体板条间. 在形变过程中, 具有板条特征的贝氏体与奥氏体的界面处更容易出现应力集中现象, 能够提供更大的驱动力促使奥氏体发生马氏体相变, 使得这部分奥氏体的稳定性较弱; 而在三叉晶界处的应力则可沿着不同方向得以松弛, 不利于驱动奥氏体发生马氏体相变, 因此在成分相同的情况下这部分奥氏体的稳定性较高[19]. 与Si-Mn型TRIP钢不同, 经两相区回火处理后的ZG06Cr13Ni4Mo马氏体不锈钢中的逆变奥氏体弥散分布在马氏体板条界上[21]. 形变过程中逆变奥氏体与马氏体界面处易出现应力集中, 驱使逆变奥氏体发生相变, 降低逆变奥氏体的稳定性, 因此ZG06Cr13Ni4Mo马氏体钢中的形变诱导马氏体相变提前在材料宏观弹性阶段出现. 比较试样2和3的相变应力发现, 试样3逆变奥氏体在更低的应力作用下失稳发生相变, 说明试样3的逆变奥氏体稳定性低于试样2的逆变奥氏体稳定性, 这是因为较长的回火时间能够促进$M_{23}C_6$型碳化物的析出长大, 消耗了逆变奥氏体内的C含量, 从而降低了逆变奥氏体的稳定性[14].

对比分析试样2和3中逆变奥氏体相体积分数在不同应力状态下(图7a和c)或应变状态下(图7b和d)的变化特征可以发现, 逆变奥氏体的相变行为由材料的弹性应力诱发, 同时后续塑性应变的增大也会继续促进相变的快速发生, 如图中虚线所标示, 试样2和3的相变速率分别在工程应力达到700和650 MPa时开始突然增加. 虽然逆变奥氏体的相变行为发生于材料弹性变形阶段, 但大部分逆变奥氏体的相变行为发生在塑性变形阶段, 因此可预见材料的塑性可能会受到相变的影响[7].

2.3 马氏体基体位错密度的变化

在变形时, 马氏体基体的位错密度随着应变量的增加不断增加, 使之产生加工硬化现象. 如果马氏体不锈钢在变形过程中存在形变诱导相变行为, 则不仅变形会引起基体马氏体的位错密度变化, 同时形变诱导相变行为也可能会对马氏体基体的位错密度带来影响. 因此, 通过定量计算变形过程中马氏体基体的位错密度, 可有效分析逆变奥氏体的形变诱导马氏体相变对材料组织的影响.

使用XRD测量材料位错密度的方法对马氏体基体位错密度进行测量. 将物相的衍射谱进行Rietveld结构精修后, 选择马氏体基体最强衍射峰$(110)_{\alpha'}$来计算位错密度. 提取精修拟合后的衍射峰$(110)_{\alpha'}$的半高宽, 通过位错密度和衍射峰半高宽之间的关系式[22]计算可获得马氏体基体中的位错密度:

$$\rho = \beta^2/(4.35 \times b^2) \tag{1}$$

式中, β为衍射峰半高宽; b为材料的Burgers矢量模, 其值为2.48×10^{-8} cm. 虽然衍射峰的半高宽一般受到材料物相的晶粒尺寸和位错密度的影响, 然而本同步辐射实验中X射线微束的有效观察对象为小区域晶粒, 因此可以忽略晶粒尺寸的影响.

图8所示为试样2和3中马氏体基体位错密度在单轴拉伸变形过程中的变化情况. 可以看出, 在相变发生前马氏体基体位错密度随着应力增加基本呈现线性变化, 而在相变开始后马氏体基体位错密度快速增加, 当逆变奥氏体相变速率进一步增加时, 马氏体位错密度增加速率也进一步增加, 说明试样2和3中逆变奥氏体的相变导致了马氏体基体位错密度的增加. 逆变奥氏体被诱导发生马氏体相变时, 相变引起的体积膨胀提高了周边马氏体基体的位错密度. 由于位错密度的增加对材料的加工硬化行为具有促进作用, 所以逆变奥氏体的形变诱导马氏体相变对材料变形过程的加工硬化行为具有重要作用.

2.4 ZG06Cr13Ni4Mo马氏体不锈钢中TRIP效应

在变形过程中, 亚稳奥氏体被诱导发生马氏体相变, 这种相变可显著提高材料塑性, 称为相变诱导塑性(TRIP)效应. 这种现象普遍存在于TRIP钢中, 拉伸变形时变形最大部位的奥氏体首先被诱发马氏体相变, 导致局部区域出现加工硬化而难以继续变形, 使得变形向未发生马氏体相变的其它奥氏体转移, 从而推迟了颈缩的形成, 提高了材料的塑性[23]. 与TIRP钢相似, 双相钢经淬火后马氏体相变引起体积膨胀和剪切应变, 导致铁素体基体的位错密度增加, 提高材料的硬化指数, 从而改善了材料的强度和塑性匹配[24,25]. 本工作结合材料的加工硬化行为揭示形变诱导马氏体相变在马氏体不锈钢中的作用机制.

图9所示的是3个试样的真应力-应变曲线, 可以看出, 在强度上3者相近, 而在延伸率上试样3最大, 试样2次之, 试样1最小. 比较分析试样1, 2和3在塑性变形阶段的加工硬化指数变化曲线, 结果如图10所示. 试样1的加工硬化指数在塑性变形阶段的前期急剧下降, 但随着变形量的增大, 开始出现

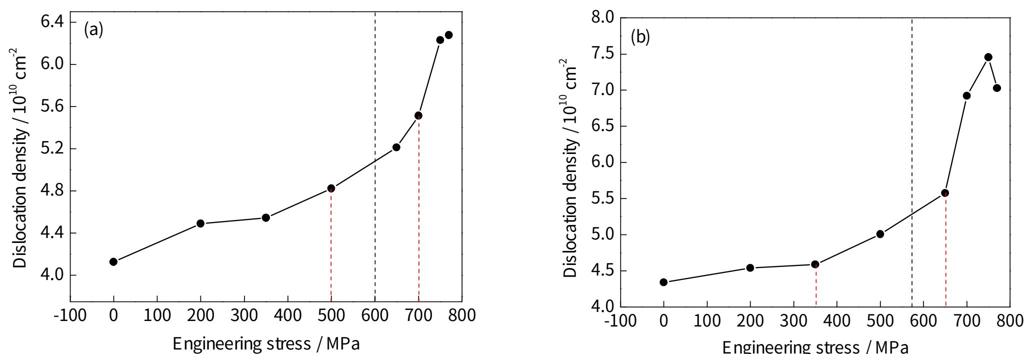


图8 单轴拉伸过程中试样2和3中马氏体基体位错密度变化

Fig.8 Variations of dislocation density of martensite matrix with different engineering stresses for sample 2 (a) and sample 3 (b) during uniaxial tensile test

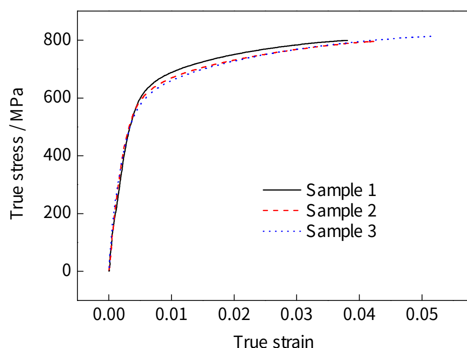


图9 试样1, 2和3的真应力-应变曲线

Fig.9 True stress-strain curves of ZG06Cr13Ni4Mo steel after different heat treatments (sample 1 is tempered at 620 ℃ for 1 h and then water cooled)

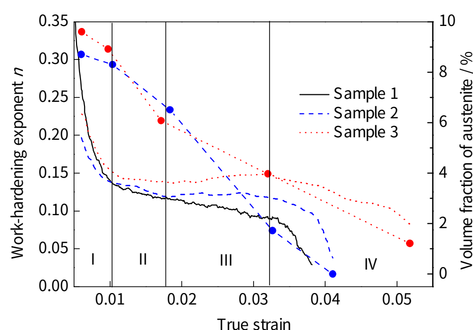


图10 试样1, 2和3单轴拉伸变形时的加工硬化指数和奥氏体含量的变化曲线

Fig.10 Variations of work-hardening exponent and volume fraction of austenite as a function of true strain for samples 1, 2 and 3

加工硬化行为, 导致加工硬化指数不再急剧下降, 而是以一种平缓的方式过渡到颈缩的出现, 呈现出不存在形变诱导马氏体相变的马氏体不锈钢加工硬化指数典型的变化特征; 试样2的加工硬化指数在塑性变形阶段的前期也发生急剧下降, 也随着变形量的增大出现平缓的特征. 但与试样1相比, 试样2的加工硬化指数显然要高于试样1, 表明尽管试样2形变诱导马氏体相变开始于宏观弹性变形阶段, 然而由于大部分相变都发生在宏观塑性变形阶段, 导致试样2加工硬化指数高于无形变诱导相变而只通过塑性变形提高加工硬化能力的试样1的硬化指数. 因此, 加工硬化指数更高的试样2的延伸率要大于试样1.

下面定量分析试样2中形变诱导相变对加工硬化指数的影响. 第I阶段(从应力值600 MPa开始), 试样1的加工硬化指数高于试样2的加工硬化指数, 这是因为试样1在回火冷却过程中逆变奥氏体全都发生了马氏体相变[14], 引起马氏体基体位错密度的增加, 从而提高了材料本身的加工硬化指数, 而在这个阶段试样2仅有0.5%逆变奥氏体发生相变, 不足以提高试样2的加工硬化指数; 第II阶段, 试样2的加工硬化指数开始高于试样1的加工硬化指数, 这是由于试样2中约2.2%逆变奥氏体发生了相变, 相变开始起到提高加工硬化指数的作用; 第III阶段, 约4.8%逆变奥氏体发生了相变, 相变速率的快速增加致使试样2的加工硬化指数在这个区间内急剧增加; 第IV阶段, 试样2中仅有剩余的1.7%逆变奥氏体发生了相变, 因此试样2的加工硬化指数也逐渐下降至失效. 由此可见, 逆变奥氏体的相变量与材料加工硬化率之间存在对应关系.

将试样2和3的加工硬化指数曲线进行对比分析可知, 第I阶段, 试样2和3的硬化指数均发生下降, 尽管在这阶段2者的真应变量$\Delta\varepsilon$=0.005和奥氏体变化量0.6%都相同, 但从弹性变形阶段至此试样3已有4%逆变奥氏体发生了相变, 而试样2仅有不到1%逆变奥氏体发生相变, 因此试样3的加工硬化指数要高于试样2; 第II阶段, 试样2和3的$\Delta\varepsilon$均为0.008, 奥氏体变化量分别为2.2%和3%, 其中试样3的加工硬化指数不再下降并且逐渐增加, 试样2的加工硬化指数下降趋势逐渐消失, 形变诱导相变的发生不同程度地促进其加工硬化行为; 第III阶段, 试样2和3的$\Delta\varepsilon$均为0.014, 奥氏体变化量分别为4.8%和2.2%, 2者的加工硬化指数均发生了增长, 由于试样2的奥氏体变化量更大, 所以试样2的增长幅度更大; 第IV阶段, 2试样的$\Delta\varepsilon$分别为0.008和0.02, 奥氏体变化量分别为1.7%和2.7%, 这一阶段的变形逐渐过渡到颈缩的出现, 2者的加工硬化指数均发生了下降, 尽管2者的奥氏体变化量相近, 但由于试样3在之前的变形阶段中有更多的逆变奥氏体发生了相变, 提高了试样3的加工硬化指数, 使得真应变要远大于试样2的真应变, 变形能力更强. 综上所述, 试样3在变形过程中发生相变的逆变奥氏体含量高于试样2, 有效提高了试样3的加工硬化指数, 从而导致试样3的延伸率要高于试样2. 可见, 在真应变相同的情况下, 发生相变的逆变奥氏体越多, 越有利于提高材料的加工硬化指数, 同时加工硬化指数的提高有利于强化材料的变形能力.

结合图8中试样2和3的位错密度动态变化可看出, 相变提高材料加工硬化指数的同时伴随着位错密度的增加, 这也说明了形变诱导马氏体相变在ZG06Cr13Ni4Mo马氏体不锈钢的作用机制与TIRP

钢、双相钢的相似, 形变诱导相变的出现引起体积膨胀和剪切应变, 导致材料基体位错密度的增加, 强化了加工硬化行为, 有效推迟了颈缩的出现, 进而提高了材料的变形能力.

3 结论

(1) 借助同步辐射高能 X 射线衍射技术对 ZG06Cr13Ni4Mo 马氏体不锈钢单轴拉伸形变过程中逆变奥氏体的相变特征和 TRIP 效应进行原位表征和研究. 观测了逆变奥氏体 $(111)_\gamma$, $(200)_\gamma$, $(220)_\gamma$, $(311)_\gamma$ 4 个衍射峰在不同应力状态下的动态变化, 发现在变形过程中随工程应力的增加奥氏体衍射峰的强度逐渐减弱至消失, 可以定性认为逆变奥氏体在拉伸过程中发生了形变诱导马氏体相变, 而且这个相变开始于该材料的宏观弹性变形阶段.

(2) 利用 Rietveld 精修方法对逆变奥氏体和马氏体衍射峰进行全谱精修拟合, 进而对逆变奥氏体进行定量分析, 拟合出逆变奥氏体在变形过程中的体积分数变化曲线, 确认了逆变奥氏体的相变行为开始于该材料的宏观弹性阶段, 并且持续了整个塑性变形阶段.

(3) 通过对不同逆变奥氏体含量下材料的延伸率和加工硬化率的比较分析, 发现逆变奥氏体的形变诱导马氏体相变行为显著提高了材料的延伸率和加工硬化率, 逆变奥氏体的相变量和材料加工硬化指数之间存在对应关系, 相变提高材料加工硬化指数的同时伴随着基体位错密度的增加, 说明逆变奥氏体的相变诱导塑性实质是通过形变诱导马氏体相变来增加材料基体的位错密度, 从而提高材料的加工硬化率, 优化马氏体不锈钢的塑韧性.

感谢中国上海光源BL14B光线站为本实验提供同步辐射装置, 感谢中国科学院金属研究所宋小平研究员在实验数据的处理与分析中给予的帮助.

参考文献

[1] Friis W L, Noren T M I. *US Pat, 3378367*, 1968

[2] Bilmes P D, Solari M, Llorente C L. *Mater Charact*, 2001; 46: 285

[3] Gesnouin C, Hazarabedian A, Bruzzoni P, Ovejero-Garcia J, Bilmes P, Llorente C. *Corros Sci*, 2004; 46: 1633

[4] Kane R D, Watkins M, Greer J B. *Corrosion*, 1977; 33: 231

[5] Bilmes P, Llorente C, Ipina J P. *J Mater Eng Perform*, 2000; 9: 609

[6] Song Y Y, Ping D H, Yin F X, Li X Y, Li Y Y. *Mater Sci Eng*, 2010; A527: 614

[7] Wang P, Xiao N M, Lu S P, Li D Z, Li Y Y. *Mater Sci Eng*, 2013; A586: 292

[8] Offerman S E, Van Dijk N H, Sietsma J, Grigull S, Lauridsen E M, Margulies L, Poulsen H F, Rekveldt M T, Van der Zwaag S. *Science*, 2002; 298: 1003

[9] Jacques P, Furnemont Q, Lani F, Pardoen T, Delannay F. *Acta Mater*, 2007; 55: 3681

[10] Lani F, Furnemont Q, Van Rompaey T, Delannay F, Jacques P J, Pardoen T. *Acta Mater*, 2007; 55: 3695

[11] Cheng S, Wang Y D, Choo H, Wang X L, Almer J D, Liaw P K, Lee Y K. *Acta Mater*, 2010; 58: 2419

[12] Blonde R, Jimenez-Melero E, Zhao L, Wright J P, Bruck E, Van der Zwaag S, Van Dijk N H. *Acta Mater*, 2012; 60: 565

[13] Choi K S, Liu W N, Sun X, Khaleel M A, Ren Y, Wang Y D. *Metall Mater Trans*, 2008; 39A: 3089

[14] Zhang S H, Wang P, Li D Z, Li Y Y. *Mater Des*, 2015; 84: 385

[15] Rietveld H M. *Acta Cryst*, 1967; 22: 151

[16] Jia N, Cong Z H, Sun X, Cheng S, Nie Z H, Ren Y, Liaw P K, Wang Y D. *Acta Mater*, 2009; 57: 3965

[17] Prince E. In: Young R A ed., *The Rietveld Method*. Oxford: Oxford University Press, 1993: 1

[18] Lutterotti L. *MAUD*. Version 2.038, Department of Materials Engineering, Engineering Faculty University of Trento, 2006

[19] Tomota Y, Tokuda H, Adachi Y, Wakita M, Minakawa N, Moriai A, Morii Y. *Acta Mater*, 2004; 52: 5737

[20] Timokhina I B, Hodgson P D, Pereloma E V. *Metall Mater Trans*, 2003; 34A: 1599

[21] Wang P, Lu S P, Li D Z, Kang X H, Li Y Y. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 681

(王 培, 陆善平, 李殿中, 康秀红, 李依依. 金属学报, 2008; 44: 681)

[22] Dunn C G, Koch E F. *Acta Mater*, 1957; 5: 548

[23] Jacques P, Furnemont Q, Pardoen T, Delannay F. *Acta Mater*, 2001; 49: 139

[24] Rizk A, Bourell D L. *Scr Met*, 1982; 16: 1321

[25] Sangal S, Goel N C, Tangri K. *Metall Mater Trans*, 1985; 16A: 2023

(责任编辑:罗艳芬)